モーメントの緩和が求まると応答関数が求まる。応答関数にしてしまうと，久保公式の精神から考えればこれは平衡近傍の定常応答であり，実際数値計算による結果は線形緩和を示唆している。応答関数からはスペクトルが求まる。高温ではスペクトルの形はJには依らない。低温ではJ依存性が見られるが，$J=2$までの計算の結果はJがもっと大きい場合も類推できる様な簡単な形をしている。更に温度変化を調べるとそれは，B系，R系の統計性や相互作用の強さに依存していて，温度上昇と伴にスペクトルの形や線巾は様々に変化する。逆に言えば，スペクトルの温度変化が分かれば，緩和機構を知る事も可能である。

以上で緩和を扱う枠組を得たので，是れを金属内の核スピンの伝導電子による緩和，という問題に適用してみた。此の問題に対してはT_1が絶対温度Tに比例するという Korringa の関係式が知られているが，高温展開を用いない我々の定式化によって，正確にはスピン1/2の核スピンの緩和に対して

$$T_1 \propto \tanh(\hbar\omega_0/kT) \tag{3}$$

が得られ，スピンの大きさが1より大きい非線形緩和に対しては，一番長い緩和時間が温度の関数として$\hbar\omega_0 \sim kT$近傍で極大値を持つという現象が見出された。

詳細は以下の文献を見て載きたい。

Y. Hamano and F. Shibata: J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1727, 2085, 2717, 2728 (1982).
F. Shibata and Y. Hamano: Solid State Comm., to be published; J. Phys. Soc. Jpn., to be submitted.

電気複屈折で観測される非線形，動力学過程

秋田大・教育　森　田　昭　雄
東大・教養　渡　辺　　啓

電気屈折は外部電場によって誘起される光学的異方性を光を用い観測する。座標系$O_{x'y'z'}$を分子に固定しもう一個の座標系O_{xyz}を空間に固定する。$\mathbf{A}$を$O_{x'y'z'}$系からO_{xyz}系に対する変換とすれば$\boldsymbol{m}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{m}'$，$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{E}'$が成立する。ここで$\boldsymbol{m}$, $\boldsymbol{m}'$及び$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{E}'$はそれぞれO_{xyz}及び$O_{x'y'z'}$系における誘起双極子モーメント，外部電場である。また$\boldsymbol{\mu}'$を分子の永久双極子モーメント，$\boldsymbol{\alpha}'$を分子の分極率テンソルとすれば$\boldsymbol{m}'=\boldsymbol{\mu}'+\boldsymbol{\alpha}'\boldsymbol{E}'$である。従って，$\boldsymbol{m}=\boldsymbol{\mu}+\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{E}$と書くと，$\boldsymbol{\mu}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{\mu}'$，$\boldsymbol{\alpha}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{\alpha}'\boldsymbol{A}^{-1}$である。今電場$\boldsymbol{E}=E\boldsymbol{k}$をz軸に沿って加え，光を$yz$平

面で z 軸と 45° の角度で偏光し x 軸に沿って加えると，光の電場は進行方向に直角であるので，$\boldsymbol{E}^0 = (\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})\boldsymbol{E}^0/\sqrt{2}$ である。ここで $\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{k}$ はそれぞれ y，z 軸に関する単位ベクトルである。α を

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

のように書くと光の入射による誘起双極子モーメントは $m_y = (\alpha_{yy} + \alpha_{yz})E^0/\sqrt{2}$，$m_z = (\alpha_{zy} + \alpha_{zz})E^0/\sqrt{2}$ である。ここで留意すべきことは永久双極子 $\boldsymbol{\mu}$ の回転運動は光の振動数より非常に遅いので $\boldsymbol{m}$ には寄与しないことである。光学的異方性として観測される量は $\Phi' = \langle m_z - m_y \rangle$ に比例する。従って $\Phi' = \langle \alpha_{zy} + \alpha_{zz} - (\alpha_{yy} + \alpha_{yz}) \rangle E^0/\sqrt{2}$ となる。通常の液体分子では $\langle \alpha_{zy} \rangle = \langle \alpha_{yz} \rangle$ であるので $\Phi' = \langle \alpha_{zz} - \alpha_{yy} \rangle E^0/\sqrt{2}$ となる。また一般に屈折率 n は分極 P，外部電場 F と $n^2 - 1 = 4\pi P/F$ の関係があるので $n_{/\!/} - n_{\perp} \propto \Phi'' = \langle \alpha_{zz} - \alpha_{yy} \rangle$ となる。ここで $n_{/\!/}$ 及び $n_{\perp}$ はそれぞれ $\boldsymbol{E}$ に平行（z 軸）及び垂直（y 軸）成分の屈折率を表す。要するに複屈折の実験では光をモニターとして用い，方向性を有している外的刺激（ベクトル量）で系の $\langle \alpha_{zz} - \alpha_{yy} \rangle$ を観測することである。この刺激の例としては今回の電場の他に磁場，flow[1] 等がある。電子の運動が許容され，質点の変位が禁じられている対称剛体分子

$$\boldsymbol{\alpha}' = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{/\!/} \end{bmatrix}$$

では Euler 角で $\boldsymbol{A}$ を表わす[2]ことにより $\Phi'' = (\alpha_{/\!/} - \alpha_{\perp})\langle \cos^2\theta - \sin^2\theta\cos^2\phi \rangle = (\alpha_{/\!/} - \alpha_{\perp})\langle P_2(\cos\theta) - \frac{1}{2}\sin^2\theta\cos^2\phi \rangle$ である。ここで $P_2(X) = \frac{1}{2}(3X^2 - 1)$ で Legendre 関数である。電場 $\boldsymbol{E} = E\boldsymbol{k}$ に対してポテンシャルエネルギー V は $V = -(\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{E}) = -m_z E = -(\mu_z + \alpha_{zz}E)E\alpha - [\mu_{/\!/}'\cos\theta + \frac{1}{2}(\alpha_{\perp} - \alpha_{/\!/})\cos^2 E]E$ である。ここで分子は対称軸に沿って永久双極子モーメント $\mu_{/\!/}'$ を有するものとした。我々は最近高電場に於る電気複屈折の動力学を下記の回転 Smoluchowski 方程式を用い明らかにした。

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{D}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\left(\frac{\partial\rho}{\partial\theta} + \frac{1}{k_B T}\frac{\partial V}{\partial\theta}\rho\right)\right.$$

（D：回転拡散定数，k_B：ボルツマン定数，T：絶対温度）

この結果は紙面の関係上文献[3] を挙げるにとどめるが総合的な Review は Advances in Chemical Physics に発表予定である。

文　献

1) A. Onuki and K. Kawasaki, Physica **111A**, 607–21 (1982).

2) H. Goldstein, *"Classical Mechanics"* Addison-Wesley 2nd Ed. p. 147 (1980).

3) A. Morita and H. Watanabe, J. Chem. Phys. **70**, 4708–13 (1979), **73**, 230–34 (1980), **75**, 1320–24 (1981), **77**, 1193 (1982).
H. Watanabe and A. Morita, J. Chem. Phys. **73**, 5884–88 (1980), **75**, 379–82 (1981).

非線形分光法による超高速緩和現象の研究

東大物性研　　矢　島　達　夫

非線形過程と緩和過程の関わり合いには種々の様相がある。ここで取上げるのは，非線形光学現象に現われる物質の緩和効果を明らかにし，これを利用して逆に非線形光学現象の観測を通じて緩和情報を得ようとする分光学的研究である。

このこと自体はレーザー分光学の分野で比較的早くから試られていたのであるが，極限的短時間領域（$\lesssim 10^{-12}$ s）の緩和過程に対しては従来あまり有効な方法がなかった。その方策として我々が主として開発した新しい非線形分光法の理論と実験を総括的に解説する。このような超高速緩和過程の対象は固体・液体・気体・プラズマ・生体などに広く存在し，極限物性の一端として重要である。また，極限短時間域では統計現象の捉え方自体を見直さなければならないという基本的興味もある。

我々の目的は一般的な方法論の確立にあるので，まず，物質の普遍的モデルとして，非均一拡がりをもつ２準位系に現象論的緩和時間（T_1：縦緩和時間，T_2：横緩和時間，T_3：交差緩和時間）を導入したものを考える。非線形分光では，これに周波数，波動ベクトル，パルス時刻などの異なる複数個の入射光を加え，その非線形結合効果によって生ずる新しい出力光，又は入射光の変化を観測して緩和情報を求めるのである。大別すると非線形感受率の周波数特性を測定する周波数領域の方法と，過渡的励起に伴う時間変化をみる時間領域の方法とがある。非線形分光法の特徴は，不均一拡がりの影響や，異種の緩和を容易に分離できて信頼性ある緩和情報を与える点にある。

我々は２種の入射光による１光子共鳴３次非線形現象を系統的に調べ，特に超高速緩和の研究に適した方法として(1)共鳴レイリー型光混合，(2)共鳴カー効果，(3)空間パラメトリック効果の手法を開発した。(1)，(2)は周波数領域の方法で，周波数 ω_1，ω_2 の入射光に対し，(1)は $2\omega_1-\omega_2$ の出力光を，(2)は ω_2 光の変化を $\omega_1-\omega_2$ の関数として観測する。(3)は時間領域の方法で，